

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C10L 1/00, C10M 171/00, G01N 33/28, 31/22, C10L 1/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/00272 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Januar 1996 (04.01.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02341 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juni 1995 (16.06.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 22 336.6 27. Juni 1994 (27.06.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLÖSSER, Ulrike [DE/DE]; In den Weihergärten 25, D-67071 Ludwigshafen (DE). BECK, Karin, Heidrun [DE/DE]; Dackenheim Strasse 3, D-67067 Ludwigshafen (DE). RAULFS, Friedrich-Wilhelm [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 31, D-67061 Ludwigshafen (DE). GESSNER, Thomas [DE/DE]; Gundolfstrasse 1, D-69120 Heidelberg (DE). MAYER, Udo [DE/DE]; Max-Slevogt-Strasse 27, D-67227 Frankenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: USE OF LEUCOTRIARYLMETHANES FOR MARKING HYDROCARBONS

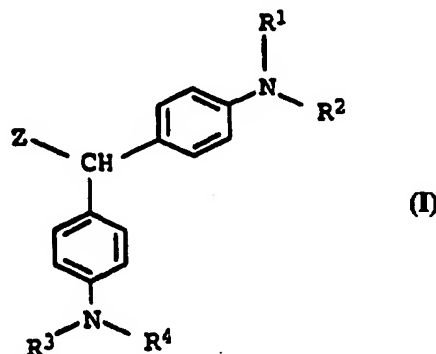
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON LEUKOTRIARYLMETHANEN ZUM MARKIEREN VON KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Abstract

The invention concerns the use, as markers for hydrocarbons, of leucotriaryl-methanes of formula (I) in which Z is an aromatic carbocyclic or heterocyclic group and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are hydrogen, optionally substituted C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> alkyl, optionally substituted phenyl or optionally substituted naphthyl. The invention also concerns hydrocarbons containing such leucotriaryl-methanes and a method of detecting leucotriaryl-methanes in hydrocarbons.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Leukotriarylmethanen der Formel (I), in der Z einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Naphthyl bedeuten, als Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, enthaltend die obengenannten Leukotriarylmethane, sowie ein Verfahren zum Nachweis von Leukotriarylmethanen in Kohlenwasserstoffen.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

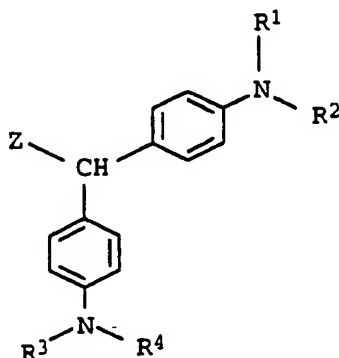
Verwendung von Leukotriarylmethanen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Leukotriarylmethanen der Formel I

10

15



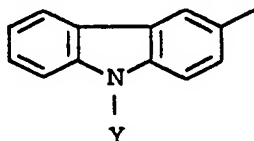
(I),

20

in der

Z gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Naphthyl oder einen Rest der Formel

25



, worin

30

Y für C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl steht, und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenfalls substituiert ist, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Naphthyl bedeuten,

40 als Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, enthaltend die obengenannten Leukotriarylmethane, sowie ein Verfahren zum Nachweis von Leukotriarylmethanen in Kohlenwasserstoffen.

45 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Mittel zum Markieren von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen. Die neuen Mittel sollten leicht zugänglich und in Kohlenwasserstoffen

## 2

löslich sein. Außerdem sollten sie in einfacher Weise nachgewiesen werden können. Dabei sollten selbst noch sehr kleine Mengen an Markierstoff durch eine starke Farbreaktion sichtbar gemacht werden können.

5

Demgemäß wurde gefunden, daß sich die eingangs näher bezeichneten Leukotriarylmethane der Formel I vorteilhaft als Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe eignen.

- 10 Alle in den hier genannten Formeln auftretenden Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den hier genannten Formeln substituierte Phenyl- oder Naphthylreste auftreten, so weisen diese in der Regel 1 bis

- 15 3 Substituenten auf.

Wenn Z substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet, so können als Substituenten z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy, Halogen, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Mono- oder Dialkylamino in Betracht kommen.

20

Wenn R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> substituiertes Phenyl oder substituiertes Naphthyl bedeuten, so können als Substituenten z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkoxy oder Phenoxy in Betracht kommen.

25

Wenn R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten, so können als Substituenten z.B. Hydroxy, Halogen oder Cyano in Betracht kommen. Die Alkylreste weisen dann in der Regel 1 oder 2 Substituenten auf.

30

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Y sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl,

- 35 Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl oder Hexadecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial  
40 Chemistry, 5th Edition, Vol. A1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl,

- 45 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl,

## 3

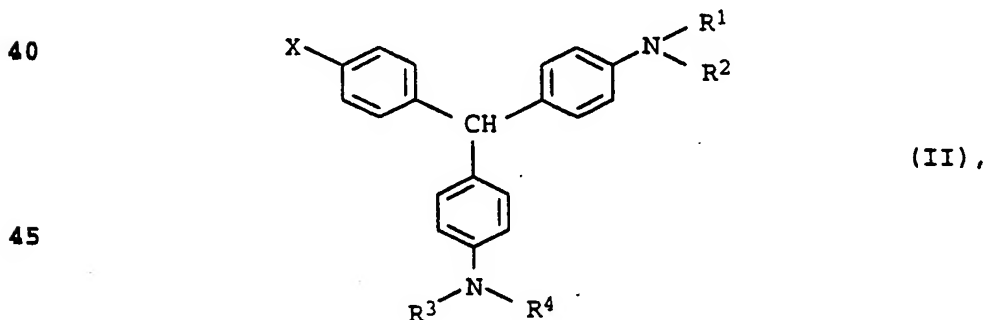
3,6-Dioxyoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxa-  
 decyl, 4,7-Dioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl,  
 3,6,9-Trioxadodecyl, 4,7,10-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxa-  
 5 tridecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Chlor-  
 ethyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 3-Chlor-  
 propyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 2- oder  
 4-Chlorbutyl, 2- oder 4-Cyanobutyl, 5-Hydroxypentyl, 5-Chlor-  
 pentyl, 5-Cyanopentyl, 6-Hydroxyhexyl, 5-Chlorhexyl oder 6-Cyano-  
 10 hexyl.

Geeignete Substituenten für den Rest Z sind, neben den bereits  
 genannten C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylresten, z.B. Fluor, Chlor, Brom, Mono- oder  
 Dimethylamino, Mono- oder Diethylamino, Mono- oder Dipropylamino,  
 15 Mono- oder Diisopropylamino, Mono- oder Dibutylamino, Mono- oder  
 Dipentylamino, Mono- oder Dihexylamino, Mono- oder Diheptylamino,  
 Mono- oder Dioctylamino, Mono- oder Bis(2-ethylhexyl)amino, Mono-  
 oder Dinonylamino, Mono- oder Didecylamino, Mono- oder Diundecyl-  
 amino, Mono- oder Didodecylamino, Mono- oder Ditridecylamino,  
 20 Mono- oder Ditetradecylamino, Mono- oder Dipentadecylamino, Mono-  
 oder Dihexadecylamino, N-Methyl-N-ethylamino, Methoxy, Ethoxy,  
 Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy,  
 Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, 2-Methyl-  
 pentyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Isooctyloxy,  
 25 Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Undecyloxy,  
 Dodecyloxy, Tridecyloxy, 3,5,5,7-Tetramethylnonyloxy, Iso-  
 tridecyloxy, Tetradeceyloxy, Pentadeceyloxy oder Hexadeceyloxy.

Bevorzugt werden Leukotriarylmethane der Formel I, in der Z  
 30 gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, zum Markieren von  
 Kohlenwasserstoffen verwendet.

Bevorzugt werden weiterhin Leukotriarylmethane der Formel I,  
 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl  
 35 bedeuten, zum Markieren von Kohlenwasserstoffen verwendet.

Besonders bevorzugt werden Leukotriarylmethane der Formel II



in der X Wasserstoff, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Mono- oder Dialkylamino bedeutet und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, zum Markieren von Kohlenwasserstoffen verwendet.

5 Ganz besonders bevorzugt werden Leukotriarylmethane der Formel II, in der X Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Dialkylamino, insbesondere Dimethylamino, und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere jeweils Methyl, bedeuten, zum Markieren von Kohlenwasserstoffen verwendet.

10

Die Leukotriarylmethane der Formel I sind an sich bekannt und z.B. in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. II, Academic Press, New York, 1952, beschrieben oder können z.B. nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

15

Bei dem Leukotriarylmethan der Formel II mit X = Wasserstoff und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = Methyl, handelt es sich um Leukomalachitgrün, bei demjenigen mit X = Dimethylamino und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = Methyl, um Leukokristallviolett.

20

Unter Markierung im erfindungsgemäßen Sinn ist ein Zusatz der Leukotriarylmethane der Formel I in solcher Konzentration zu Kohlenwasserstoffen zu verstehen, daß die Kohlenwasserstoffe dadurch für das menschliche Auge entweder überhaupt nicht oder

25 nur wenig sichtbar angefärbt sind, wobei jedoch die Leukotriarylmethane der Formel I durch die hier näher beschriebenen Nachweismethoden leicht und deutlich sichtbar detektierbar sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kohlenwasserstoffe, enthaltend eines oder mehrere der Leukotriarylmethane der Formel I. Die Konzentration der Leukotriarylmethane der Formel I in den Kohlenwasserstoffen beträgt dabei in der Regel 1 bis 500 ppm, vorzugsweise 5 bis 50 ppm und insbesondere ca. 40 ppm.

35

Unter Kohlenwasserstoffen im erfindungsgemäßen Sinn sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die unter Normalbedingungen in flüssigem Aggregatzustand vorliegen, z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Benzol, Toluol,

40 Xylol, Ethylbenzol, Tetralin, Decalin, Dimethylnaphthalin, Diisopropylnaphthalin, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol. Insbesondere sind dies Mineralöle, beispielsweise Treibstoffe, wie Benzin, Kerosin oder Dieselöl, oder Öle, wie Heizöl oder Motorenöl.

45 Die Leukotriarylmethane der Formel I eignen sich insbesondere zum Markieren von Mineralölen, bei denen eine Kennzeichnung gefordert wird, z.B. aus steuerlichen Gründen. Um die Kosten der Kennzeich-

## 5

nung gering zu halten, strebt man dabei an, für die Markierung möglichst geringe Mengen an Markierungsmittel anzuwenden.

- Zum Markieren von Kohlenwasserstoffen werden die Leukotriaryl-  
5 methane der Formel I entweder in Substanz oder in Form von Lösungen angewandt. Als Lösungsmittel eignen sich organische Lösungsmittel. Vorzugsweise kommen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Dodecylbenzol, Diisopropylnaphthalin oder ein Gemisch höherer Aromaten, das unter dem Namen Shell<sup>®</sup>  
10 AB (Fa. Shell) handelsüblich ist, zur Anwendung. Um eine hohe Viskosität der resultierenden Lösungen zu vermeiden, wählt man im allgemeinen eine Konzentration an Leukotriarylmethan I von 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.
- 15 Zur Verbesserung der Löslichkeit können auch noch weitere Cosolventien, z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol oder Cyclohexanol, Glykole, wie Butyl-ethylenglykol oder Methylpropylenglykol, Amine, wie Triethylamin,  
20 Diisooctylamin, Dicyclohexylamin, Anilin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, Toluidin oder Xylidin, Alkanolamine, wie 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin, o-Kresol, m-Kresol oder p-Kresol, Ketone, wie Diethylketon oder Cyclohexanon, Lactone, wie  $\gamma$ -Butyrolacton, Carbonate, wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,  
25 Phenole, wie t-Butylphenol oder Nonylphenol, Ester, wie Phthalsäuremethylester, Phthalsäureethylester, Phthalsäure-(2-ethylhexyl)ester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester oder Essigsäurecyclohexylester, Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, oder deren Mischungen  
30 verwendet werden.

- Mittels den erfindungsgemäß anzuwendenden Leukotriarylmethane der Formel I gelingt es sehr einfach, markierte Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, selbst wenn, wie oben bereits aufgeführt, die  
35 Markierungssubstanzen nur in einer Konzentration von ungefähr 10 ppm oder darunter vorliegen.

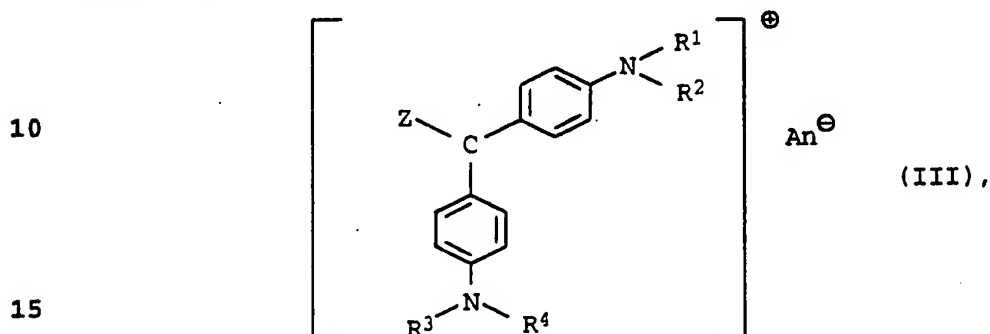
- In manchen Fällen ist auch vorteilhaft, Mischungen von Leukotriarylmethanen der Formel I untereinander als Markierungs-  
40 substanzen zu verwenden.

- Der Nachweis der Anwesenheit der als Markierungsstoffe angewandten Leukotriarylmethane der Formel I in Kohlenwasserstoffen gelingt vorteilhaft, wenn man den markierten Kohlenwasserstoff  
45 mit einem Oxidationsmittel und gegebenenfalls einer Protonsäure in Gegenwart von Wasser behandelt.

6

Bei dieser Behandlung resultiert eine deutlich sichtbare Farb-  
reaktion und das Leukotriarylmethan I tritt unter Bildung eines  
Triarylmethanfarbstoffs in die wäßrige Phase über.

5 Der resultierende Triarylmethanfarbstoff gehorcht dabei der  
Formel III



in der Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils die obengenannte Bedeutung be-  
sitzen und An<sup>⊖</sup> das Äquivalent eines Anions bedeutet (z.B. Sulfat,  
20 Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat,  
Nitrat, Acetat, Lactat oder Citrat).

Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise übliche, an  
sich bekannte anorganische oder organische Oxidationsmittel,  
25 wie Alkalipermanganate, z.B. Kaliumpermanganat, Ammonium-  
dichromat, Alkalidichromate, z.B. Natrium- oder Kaliumdichromat,  
Ammoniumperoxodisulfat, Alkaliperoxodisulfate wie Natrium- oder  
Kaliumperoxodisulfat, Kaliumperoxomonosulfat, Eisen(III)salze,  
z.B. Eisen(III)chlorid oder Eisen(III)sulfat, Wasserstoffperoxid  
30 (in Kombination mit geeigneten Katalysatoren), Chinone, z.B.  
2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon oder 2,3,5,6-Tetrachlorbenzo-  
chinon, Natriumperborat oder Cer(IV)salze, z.B. Cer(IV)sulfat.

Abhängig von der Art der Oxidationsmittel können diese entweder  
35 als wäßrige Lösung (anorganische Oxidationsmittel) oder als  
Lösung in einem organischen Lösungsmittel (organische Oxidations-  
mittel) zur Anwendung gelangen. Geeignete organische Lösungs-  
mittel sind z.B. Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Acetophenon,  
γ-Butyrolacton, 2- Ethylhexylacetat oder Ester der Phthalsäure.

40

Bei der Anwendung von organischen Oxidationsmitteln arbeitet  
man in Gegenwart einer verdünnten wäßrigen Säure, z.B. 5 bis  
30 gew.-%ige wäßrige Essigsäure. Auch die Anwendung der  
anorganischen Oxidationsmittel kann in Gegenwart von Säure,

45 z.B. Schwefelsäure, erfolgen.

## 7

Die Konzentration der Oxidationsmittel in der wäßrigen oder organischen Lösung beträgt üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Lösung.

5

Die Menge an Säure kann bei Anwendung der wäßrigen Lösungen der anorganischen Oxidationsmittel auf geringe Mengen, z.B. einige Tropfen, beschränkt bleiben.

- 10 Bei der Anwendung von organischen Oxidationsmitteln ist die Menge der verwendeten Säure, z.B. 5 bis 30 gew.-%ige wäßrige Essigsäure größer, da das in der Säure enthaltene Wasser als wäßrige Phase dient. Es empfiehlt sich in diesem Fall, die Menge an wäßriger Säure so zu wählen, daß sie ungefähr der Menge des zu unter-
- 15 suchenden Kohlenwasserstoffs entspricht.

- So genügt es in der Regel, eine Menge von ungefähr 1 bis 5 ml des erfindungsgemäß markierten Kohlenwasserstoffs mit 2 bis 10 ml einer Lösung eines organischen Oxidationsmittels in einem organi-
- 20 schen Lösungsmittel und 1 bis 5 ml wäßriger Säure oder mit 1 bis 5 ml einer wäßrigen Lösung eines anorganischen Oxidationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure, bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, zu behandeln, um die Farb-
- 25 durch Ausschütteln der Kohlenwasserstoffphase mit der wäßrigen Phase.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung gelangenden Leukotriarylmethane sind leicht zugänglich und gut in Kohlenwasserstoffen löslich.

- 30 Außerdem können sie in einfacher Weise nachgewiesen werden, wobei selbst noch sehr kleine Mengen an Markierstoff durch eine starke Farbreaktion sichtbar gemacht werden können.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

35

Beispiel 1

- 2 ml einer Lösung von 10 ppm Leukokristallviolett in Xylol wurden mit 3,5 ml einer Lösung von 50 ppm 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzo-
- 40 chinon in Xylol versetzt und nach einer Minute solange mit 2 ml 20 gew.-%iger Essigsäure geschüttelt, bis der Farbstoff vollständig in der wäßrigen Phase gelöst war. Die wäßrige Phase zeigt eine intensive violette Färbung.

45

## Beispiel 2

2 ml einer Lösung von 10 ppm Leukomalachitgrün in Xylol wurden mit 3,5 ml einer Lösung von 50 ppm 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzo-  
5 chinon in Xylol versetzt und nach einer Minute solange mit 2 ml 20 gew.-%iger Essigsäure geschüttelt, bis der Farbstoff vollständig in der wäßrigen Phase gelöst war. Die wäßrige Phase zeigt eine intensive grüne Färbung.

## 10 Beispiel 3

2 ml einer Lösung von 10 ppm Leukokristallviolett in handelsüblichem Dieselkraftstoff wurden mit 3,5 ml einer 0,05 gew.-%igen Lösung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon in Xylol versetzt  
15 und nach einer Minute solange mit 2 ml 20 gew.-%iger Essigsäure geschüttelt, bis der Farbstoff vollständig in der wäßrigen Phase gelöst war. Die wäßrige Phase zeigt eine intensive violette Färbung.

## 20 Beispiel 4

2 ml einer Lösung von 10 ppm Leukomalachitgrün in handelsüblichem Dieselkraftstoff wurden mit 3,5 ml einer 0,05 gew.-%igen Lösung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon in Xylol versetzt und  
25 nach einer Minute solange mit 2 ml 20 gew.-%iger Essigsäure geschüttelt, bis der Farbstoff vollständig in der wäßrigen Phase gelöst war. Die wäßrige Phase zeigt eine intensive grüne Färbung.

## Beispiel 5

30

2 ml einer 0,1 gew.-%igen Lösung von Leukokristallviolett in Toluol wurden mit 1,5 ml 0,1 gew.-%iger wäßriger Eisen(III)-chloridlösung 15 sec geschüttelt und auf 70°C erwärmt. Es ist eine deutliche blau-violette Färbung der wäßrigen Phase zu sehen.

35

## Beispiel 6

2 ml einer 0,1 gew.-%igen Lösung von Leukokristallviolett in Toluol wurden mit 1,5 ml 0,1 gew.-%iger wäßriger Natriumperoxodisulfatlösung 15 sec geschüttelt und auf 70°C erwärmt. Es ist eine  
40 deutliche blau-violette Färbung der wäßrigen Phase zu sehen.

## Beispiel 7

45 2 ml einer 0,1 gew.-%igen Lösung von Leukokristallviolett in Toluol wurden mit 1,5 ml 0,1 gew.-%iger wäßriger Kaliumpermanganatlösung und 2 Tropfen 10 gew.-%iger Schwefelsäure 15 sec

9

geschüttelt. Die Eigenfärbung des Kaliumpermanganats ging zurück und in der wäßrigen Phase trat eine deutliche blau-violette Färbung auf.

#### 5 Beispiel 8

2 ml einer 0,1 gew.-%igen Lösung von Leukokristallviolett in Toluol, 1,5 ml 0,1 gew.-%ige wäßrige Kaliumpermanganatlösung und 2 Tropfen 10 gew.-%ige Schwefelsäure wurden 15 sec geschüttelt und auf 70°C erwärmt. Es ist eine deutliche blau-violette Färbung der wäßrigen Phase zu sehen.

15

20

25

30

35

40

45

10

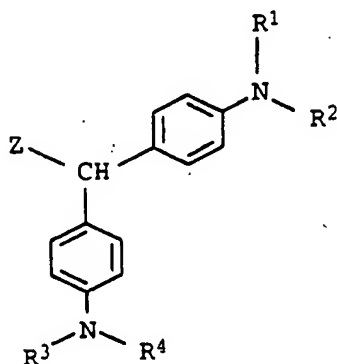
## Patentansprüche

1. Verwendung von Leukotriarylmethanen der Formel I

5

10

15



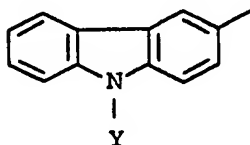
(I),

in der

20

- Z gegebenenefalls substituiertes Phenyl, gegebenenefalls substituiertes Naphthyl oder einen Rest der Formel

25



, worin

Y für C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl steht, und

30

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann und gegebenenefalls substituiert ist, gegebenenefalls substituiertes Phenyl oder gegebenenefalls substituiertes Naphthyl bedeuten,

35

als Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe.

40

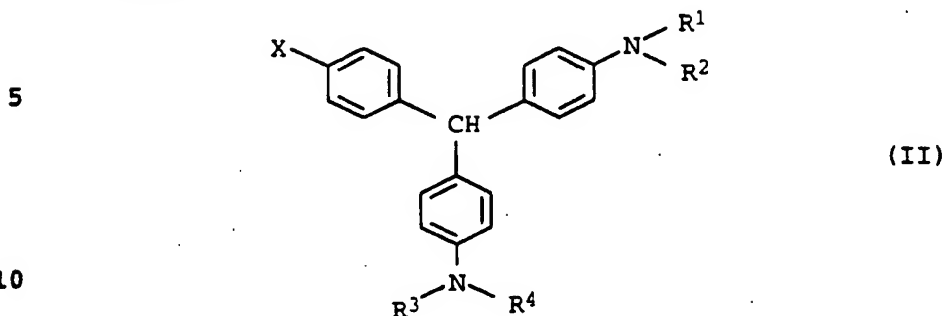
2. Verwendung von Leukotriarylmethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z gegebenenefalls substituiertes Phenyl bedeutet.

45

3. Verwendung von Leukotriarylmethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten.

## 11

4. Verwendung von Leukotriarylmethanen nach Anspruch 1, die der Formel II



gehören, in der X Wasserstoff, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Mono- oder Dialkylamino bedeutet und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

5. Kohlenwasserstoffe, enthaltend als Markierungsmittel eines oder mehrere Leukotriarylmethane der Formel I gemäß Anspruch 1.
- 20
6. Verfahren zum Nachweis der Anwesenheit von Leukotriarylmethanen der Formel I gemäß Anspruch 1 in Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den markierten Kohlenwasserstoff mit einem Oxidationsmittel und gegebenenfalls einer Protonsäure in Gegenwart von Wasser behandelt.
- 25

30

35

40

45

12

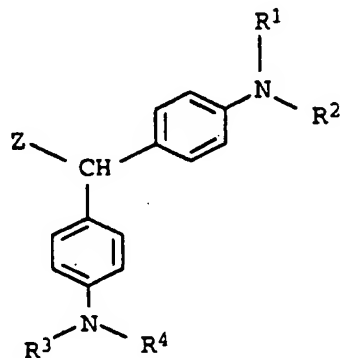
Verwendung von Leukotriarylmethanen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen

## 5 Zusammenfassung

Verwendung von Leukotriarylmethanen der Formel

10

15



(I),

20 in der

Z einen aromatischen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest und

25 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Naphthyl bedeuten,

als Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe,  
30 enthaltend die obengenannten Leukotriarylmethane, sowie ein Verfahren zum Nachweis von Leukotriarylmethanen in Kohlenwasserstoffen.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/02341

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10L1/00 C10M171/00 G01N33/28 G01N31/22 C10L1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10L C10M G01N C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,38 15 605 (FLATH) 20 October 1988 see page 15, line 62 - page 16, line 20 ---	1-5
X	US,A,2 063 575 (ADAMS) 8 December 1936 see page 1, column 1, line 15 - line 26	1-5
Y	see page 1, column 2, line 46 ---	6
Y	THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS 'COLOUR INDEX' 1971, LUND HUMPHRIES, BRADFORD AND LONDON;GB. THIRD EDITION;VOL.4;P.4380,NO.42000;P.4381,NO.42 025;P.4382,NO.42040. ---	6
X	EP,A,0 077 552 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.) 27 April 1983 see page 4, line 16 - line 25 ---	1-5
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 1995

Date of mailing of the international search report

27-09-1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/02341

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,357 179 (THE PATENT FUELS & COLOR CORP.) 15 October 1931 see claims 4,5 ---	1,2,5
A	US,A,1 997 670 (ARMOUR) 16 April 1935 see the whole document ---	1-6
A	EP,A,0 438 734 (B.A.S.F.) 31 July 1991 see the whole document ---	6
A	FR,A,2 392 083 (BAYER) 22 December 1978 see the whole document ---	1-6
A	GB,A,770 574 (DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 20 March 1957 see claim 1 ---	1-6
A	EP,A,0 486 749 (HODOGAYA CHEMICAL CO.) 27 May 1992 see the whole document -----	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02341

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3815605	20-10-88	DE-A- 3835489	19-04-90
US-A-2063575	08-12-36	NONE	
EP-A-77552	27-04-83	JP-C- 1407160	27-10-87
		JP-A- 58067759	22-04-83
		JP-B- 62015104	06-04-87
		JP-C- 1663243	19-05-92
		JP-B- 3022041	26-03-91
		JP-A- 58068906	25-04-83
		AU-A- 8928382	28-04-83
GB-A-357179		FR-A- 698152	28-01-31
		NL-C- 33514	
		NL-B- 52231	
US-A-1997670	16-04-35	NONE	
EP-A-438734	31-07-91	DE-A- 4001662	25-07-91
		US-A- 5145573	08-09-92
FR-A-2392083	22-12-78	DE-A- 2723774	30-11-78
		CH-A- 637980	31-08-83
		GB-A- 1583623	28-01-81
		JP-A- 53147726	22-12-78
		US-A- 4211716	08-07-80
GB-A-770574		CH-A- 346568	
		DE-B- 1036278	
		US-A- 2755203	17-07-56
EP-A-486749	27-05-92	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/02341

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C10L1/00 C10M171/00 G01N33/28 G01N31/22 C10L1/22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C10L C10M G01N C09B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,38 15 605 (FLATH) 20.Oktober 1988 siehe Seite 15, Zeile 62 - Seite 16, Zeile 20 ---	1-5
X	US,A,2 063 575 (ADAMS) 8.Dezember 1936 siehe Seite 1, Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 26	1-5
Y	siehe Seite 1, Spalte 2, Zeile 46 ---	6
Y	THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS 'COLOUR INDEX' 1971, LUND HUMPHRIES, BRADFORD AND LONDON;GB. THIRD EDITION;VOL.4;P.4380,NO.42000;P.4381,NO.42025;P.4382,NO.42040. ---	6
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  21.September 1995		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  27 -09- 1995
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  De La Morinerie, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02341

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 077 552 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.) 27.April 1983 siehe Seite 4, Zeile 16 - Zeile 25 ---	1-5
X	GB,A,357 179 (THE PATENT FUELS & COLOR CORP.) 15.Oktober 1931 siehe Ansprüche 4,5 ---	1,2,5
A	US,A,1 997 670 (ARMOUR) 16.April 1935 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	EP,A,0 438 734 (B.A.S.F.) 31.Juli 1991 siehe das ganze Dokument ---	6
A	FR,A,2 392 083 (BAYER) 22.Dezember 1978 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	GB,A,770 574 (DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 20.März 1957 siehe Anspruch 1 ---	1-6
A	EP,A,0 486 749 (HODOGAYA CHEMICAL CO.) 27.Mai 1992 siehe das ganze Dokument -----	1-6

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02341

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3815605	20-10-88	DE-A- 3835489	19-04-90
US-A-2063575	08-12-36	KEINE	
EP-A-77552	27-04-83	JP-C- 1407160	27-10-87
		JP-A- 58067759	22-04-83
		JP-B- 62015104	06-04-87
		JP-C- 1663243	19-05-92
		JP-B- 3022041	26-03-91
		JP-A- 58068906	25-04-83
		AU-A- 8928382	28-04-83
GB-A-357179		FR-A- 698152	28-01-31
		NL-C- 33514	
		NL-B- 52231	
US-A-1997670	16-04-35	KEINE	
EP-A-438734	31-07-91	DE-A- 4001662	25-07-91
		US-A- 5145573	08-09-92
FR-A-2392083	22-12-78	DE-A- 2723774	30-11-78
		CH-A- 637980	31-08-83
		GB-A- 1583623	28-01-81
		JP-A- 53147726	22-12-78
		US-A- 4211716	08-07-80
GB-A-770574		CH-A- 346568	
		DE-B- 1036278	
		US-A- 2755203	17-07-56
EP-A-486749	27-05-92	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**